

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



EPO 4/6304

REC'D - 6 JUL 2004

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 28 713.2

Anmeldetag: 25. Juni 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Abtrennung eines
Homogenkatalysators

IPC: B 01 J 31/40

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Sieck

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Auftrennung einer Mischung, enthaltend

5 a) eine monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die erhältlich ist durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, oder eine durch Hydrierung einer solchen Verbindung erhältene gesättigte Verbindung,

10 b) eine Verbindung, die erhältlich ist durch Addition von mehr als zwei der in a) genannten terminalen Oleinen oder eine durch Hydrierung einer solchen Verbindung erhältene Verbindung, und

15 c) eine bezüglich der Mischung homogene, als Katalysator zur Herstellung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, geeignete, ein Übergangsmetall enthaltende Verbindung

20

mittels einer semipermeablen Membran unter Erhalt eines Permeats und eines Retentats derart, daß das Gewichts-Verhältnis der Komponente b) zur Komponente c) in der der semipermeablen Membran zugeführten Mischung kleiner ist als im Retentat.

25

30

35

40

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als Komponente c) eine Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel enthaltende Verbindung einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als Komponente c) eine Rhodium enthaltende Verbindung einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Komponente c) eine bezüglich der Mischung homogene, Rhodium enthaltenden Verbindung der Formel $[L^1RhL^2L^3R]^+X^-$ einsetzt, worin

L^1 ein anionischer Pentahapto-Ligand ist;

L^2 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;

L^3 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;

R ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus H, C₁-C₁₀-Alkyl-, C₆-C₁₀-Aryl- und C₇-C₁₀-Aralkyl-Liganden

X für ein nichtkoordinierendes Anion steht;

5 und worin zwei oder drei von L², L³ und R gegebenenfalls verbunden sind.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin L¹ Pentamethylcyclopentadienyl ist.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 und 5, worin X⁻ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus BF₄⁻, B(perfluorphenyl)₄⁻, B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)₄⁻, Al(OR^F)₄⁻ wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste steht.

10 5. Verfahren nach Anspruch 4 bis 6, wobei L² und L³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C₂H₄, CH₂=CHCO₂Me, P(OMe)₃ und MeO₂C-(C₄H₆)-CO₂Me.

20 8. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 6, wobei L² und L³ zusammen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Acrylnitril und 5-Cyanopentensäureester.

25 9. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 7, wobei L² und R zusammen -CH₂-CH₂CO₂Me darstellen.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 7 oder 9, wobei L², L³ und R zusammen MeO₂C(CH₂)₂-(CH)--(CH₂)CO₂Me darstellen.

30 11. Verfahren nach Anspruch 3, wobei man als Komponente c) eine Verbindung einsetzt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

[Cp*Rh(C₂H₄)₂H]⁺ BF₄⁻,
[Cp*Rh(P(OMe)₃)(CH₂=CHCO₂Me)(Me)]⁺ BF₄⁻,
[Cp*Rh(-CH₂-CH₂CO₂Me)(P(OMe)₃)]⁺ BF₄⁻,
[Cp*Rh(MeO₂C(CH₂)₂-(CH)--(CH₂)CO₂Me)]⁺ BF₄⁻,
[Cp*Rh(C₂H₄)₂H]⁺ B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)₄⁻,
35 [Cp*Rh(P(OMe)₃)(CH₂=CHCO₂Me)(Me)]⁺ B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)₄⁻,
[Cp*Rh(-CH₂-CH₂CO₂Me)(P(OMe)₃)]⁺ B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)₄⁻,
[Cp*Rh(MeO₂C(CH₂)₂-(CH)--(CH₂)CO₂Me)]⁺ B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)₄⁻,
[Cp*Rh(C₂H₄)₂H]⁺ B(perfluorphenyl)₄⁻,
40 [Cp*Rh(P(OMe)₃)(CH₂=CHCO₂Me)(Me)]⁺ B(perfluorphenyl)₄⁻, [Cp*Rh(MeO₂C(CH₂)₂-(CH)-

(CH₂)-(CH₂)CO₂Me)]⁺ B(perfluorphenyl)₄
[Cp*Rh(C₂H₄)₂H]⁺ Al(OR^F)₄⁻,
[Cp*Rh(P(OMe)₃)(CH₂=CHCO₂Me)(Me)]⁺ Al(OR^F)₄⁻,
[Cp*Rh(-CH₂-CH₂CO₂Me)(P(OMe)₃)]⁺ Al(OR^F)₄⁻ und
[Cp*Rh(MeO₂C(CH₂)₂-(CH₂)-(CH₂)CO₂Me)]⁺ Al(OR^F)₄⁻.

wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste steht.

10 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, wobei man als Verbindung a) eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Adipinsäurediester, Adipodinitril, 5-Cyanovaleriansäureester, 1,4-Butendinitril, 5-Cyanopentensäureester, Hexendisäurediester einsetzt.

15 13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, wobei man eine Membran enthaltend im wesentlichen eines oder mehrere organische oder anorganische Materialien.

20 14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, wobei die mittlere durchschnittliche Porengröße der Membran im Bereich von 0,9 bis 50 nm im Falle von anorganischen Membranen beträgt.

25 15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, wobei die mittlere durchschnittliche Trenngrenze der Membran im Bereich von 500 bis 100000 Dalton im Falle von organischen Membranen beträgt.

30 16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 15, wobei das Verhältnis des Drucks auf der Retentatseite der Membran zu dem Druck auf der Permeatseite der Membran im Bereich von 2 bis 100 liegt.

35 17. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 16, wobei man auf der Retentatseite der Membran einen Druck im Bereich von 0,1 bis 10 MPa anwendet.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 17, wobei man auf der Permeatseite der Membran einen Druck im Bereich von 1 bis 1000 kPa anwendet.

19. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 18, wobei man die Membrantrennung bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 150°C durchführt.

Verfahren zur Abtrennung eines Homogenkatalysators

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Auftrennung einer Mischung, enthaltend

10 a) eine monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die erhältlich ist durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, oder eine durch Hydrierung einer solchen Verbindung erhältene gesättigte Verbindung,

15 b) eine Verbindung, die erhältlich ist durch Addition von mehr als zwei der in a) genannten terminalen Olefinen oder eine durch Hydrierung einer solchen Verbindung erhältene Verbindung, und

20 c) eine bezüglich der Mischung homogene, als Katalysator zur Herstellung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenen monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, geeignete, ein Übergangsmetall enthaltende Verbindung

25 mittels einer semipermeablen Membran unter Erhalt eines Permeats und eines Retentats derart, daß das Gewichts-Verhältnis der Komponente b) zur Komponente c) in der der semipermeablen Membran zugeführten Mischung kleiner ist als im Retentat.

30 Zahlreiche Verbindungen, die zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, tragen, haben eine große technische Bedeutung.

35 So stellen beispielsweise Adipinsäure oder deren Derivate wichtige Ausgangsverbindungen zur Herstellung technisch bedeutsamer Polymere, wie Polyamid 6 oder Polyamid 66, dar.

40 Solche Verbindungen können beispielsweise erhalten werden durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen.

So kann Hexendisäurediester durch Addititon von Acrylsäureester in Gegenwart entsprechender Katalysatorsysteme, insbesondere homogener, Rhodium enthaltender Katalysatorsysteme, hergestellt werden, wie dies beispielsweise in J. Organomet.

5 Chem. 1987, 320, C56, US 4,451,665, FR 2,524,341, US 4,889,949, Organometallics, 1986, 5, 1752, J. Mol. Catal. 1993, 85, 149, US 4,594,447, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 185, US 3,013,066, US, 4,638,084, EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben ist.

10 Bei einer solchen Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, werden monoolefinisch ungesättigten Verbindungen erhalten, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe tragen. Durch Hydrierung können aus solchen monoolefinisch ungesättigten Verbindungen die entsprechenden gesättigten Verbindungen erhalten werden.

20 Für ein technisch durchführbares und wirtschaftliches Verfahren ist es wünschenswert, aus dem Produktstrom den Katalysator zurückzugewinnen zu können, bevorzugt in einer Weise, die die Rückführung in die Additionsreaktion ermöglicht. Aus dem zurück zurückgewonnenen Katalysator kann man gegebenenfalls, beispielsweise im Falle der bevorzugten Edelmetall-haltigen Katalysatoren, auch das Edelmetall zurückgewinnen.

25 Verfahren zu einer solchen Abtrennung des Katalysators aus dem genannten Produktstrom sind aus dem Stand der Technik nicht bekannt.

30 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Abtrennung einer Verbindung ermöglicht, die erhältlich ist durch Addition von mehr als zwei zweier terminalen Olefinen, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen und gleichzeitig eine geringe Abreicherung einer bezüglich der Mischung homogenen, als Katalysator zur Herstellung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, geeigneten, ein Übergangsmetall enthaltenden Verbindung aus im Produktstrom einer solchen Additionsreaktion aufweist. Diese Trennaufgabe sollte auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise gelöst werden.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Die im Sinne der vorliegenden Erfindung als Katalysator bezeichneten Strukturen beziehen sich auf die Verbindungen, die als Katalysator eingesetzt werden; die Strukturen der unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen katalytisch aktiven Spezies können sich hiervon unterscheiden, werden aber von dem genannten Begriff „Katalysator“ mit umfasst.

Der der semipermeablen Membran zur Trennung zugeführte Produktstrom enthält

10

- a) eine durch einfache Addition der genannten zwei terminalen Olefine erhaltene Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, oder durch Hydrerung einer solchen Verbindung erhaltene gesättigte Verbindung
- b) eine durch Addition von mehr als zwei, vorzugsweise mehr als drei der genannten zwei terminalen Olefine erhaltene Verbindung, oder eine durch Hydrierung einer solchen Verbindung erhaltene Verbindung und
- c) eine als Katalysator für diese Addition geeignete, bezüglich der Reaktionsmischung homogene Verbindung.

20

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer Verbindung a) eine einzige solche Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen verstanden.

25

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer Verbindung b) eine einzige solche Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen verstanden.

30

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer Verbindung c) eine einzige solche Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen verstanden.

Vorteilhaft kann man als terminale Olefine zwei gleiche oder unterschiedliche, vorzugsweise gleiche, Olefine einsetzen, die unabhängig voneinander die Formel

35

$H_2C=CHR^1$ aufweisen, in der R^1 für eine Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe oder Carbonsäureamidgruppe, vorzugsweise Carbonsäureestergruppe oder Nitrilgruppe, steht.

40

Im Falle der Carbonsäureestergruppe kommen vorteilhaft Ester von aliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Alkoholen, insbesondere aliphatischen Alkoho-

len in Betracht. Als aliphatische Alkohole können vorzugsweise C₁-C₁₀-Alkanole, insbesondere C₁-C₄-Alkanole, wie Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, t-Butanol, besonders bevorzugt Methanol eingesetzt werden.

5 Die Carbonsäureamidgruppen können N- oder N,N-substituiert sein, wobei die N,N-Substitution gleich oder unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein kann. Als Substituenten kommen vorzugsweise aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Substituenten in Betracht, insbesondere aliphatische Substituenten, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, besonders bevorzugt Methyl eingesetzt werden.

15 In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man als terminales Olefin mit funktioneller Gruppe Acrylsäure oder deren Ester einsetzen. Die Herstellung von Acrylsäure, beispielsweise durch Gasphasenoxidation von Propen oder Propan in Gegenwart heterogener Katalysatoren, und die Herstellung von Acrylsäureestern, beispielsweise durch Veresterung von Acrylsäure mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart homogener Katalysatoren, wie p-Toluolsulfonsäure, sind an sich bekannt.

20 Üblicherweise werden Acrylsäure bei der Lagerung oder der Verarbeitung ein oder mehrere Stabilisatoren zugesetzt, die beispielsweise die Polymerisation oder die Zersetzung der Acrylsäure vermeiden oder reduzieren, wie p-Methoxy-Phenol oder 4-Hydroxy-2,2,4,4-tetramethyl-piperidin-N-oxid („4-Hydroxy-TEMPO“),

25 Solche Stabilisatoren können vor dem Einsatz der Acrylsäure oder deren Ester in dem Additionsschritt teilweise oder vollständig entfernt werden. Die Entfernung des Stabilisators kann nach an sich bekannten Verfahren, wie Destillation, Extraktion oder Kristallisation, erfolgen.

30 Solche Stabilisatoren können in der Acrylsäure oder deren Ester in der zuvor eingesetzten Menge verbleiben.

Solche Stabilisatoren können der Acrylsäure oder deren Ester vor der Additionsreaktion zugesetzt werden.

35 Setzt man unterschiedliche Olefine ein, so werden bei der Addition üblicherweise Mischungen der verschiedenen möglichen Additionsprodukte erhalten.

40 Setzt man ein Olefin ein, so wird bei der Addition, die in diesem Fall üblicherweise als Dimerisierung bezeichnet wird, ein Additionsprodukt erhalten. Aus wirtschaftlichen Gründen ist diese Alternative meist bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, Hexendisäurediester, insbesondere

5 Hexendisäuredimethylester, in Betracht unter Erhalt von Adipinsäurediester, insbesondere Adipinsäuredimethylester, durch Hydrierung.

Aus Adipinsäurediester, insbesondere Adipinsäuredimethylester kann Adipinsäure

10 durch Spaltung der Estergruppe erhalten werden. Hierzu kommen an sich bekannte Verfahren zur Spaltung von Estern in Betracht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, Butendinitril in Betracht unter Erhalt von

15 Adipodinitril durch Hydrierung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte

20 Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, 5-Cyanopentensäureester, insbesondere

25 5-Cyanopentensäuremethylester, in Betracht unter Erhalt von 5-Cyanovaleriansäureester, insbesondere 5-Cyanovaleriansäuremethylester, durch Hydrierung.

Die genannte Addition zweier terminaler Olefine unter Erhalt der Mischung gemäß Schritt a) kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in J. Organomet. Chem. 1987, 320, C56, US 4,451,665, FR 2,524,341, US 4,889,949, Organometallics, 1986, 5, 1752, J. Mol. Catal. 1993, 85, 149, US 4,594,447, Angew.

30 Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 185, US 3,013,066, US, 4,638,084, EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben sind.

35 Die Additionsreaktion kann teilweise oder vollständig erfolgen. Demgemäß kann bei teilweisem Umsatz die Reaktionsmischung nicht umgesetztes Olefin enthalten.

Die Additionsreaktion kann vorteilhaft in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt werden. Dabei hat sich ein Wasserstoffdruck im Bereich von 0,1 bis 1 MPa als vorteilhaft erwiesen.

6

Die Addition kann vorteilhaft in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel, vorzugsweise Rhodium enthält, als Katalysator durchgeführt werden.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform kann die bei dieser Additionsreaktion erhaltene Mischung hydriert werden unter Erhalt einer gesättigten Verbindung.

Die Hydrierung kann vorteilhaft in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung heterogenen Substanz als Katalysator durchgeführt werden.

10 Als heterogene Katalysatoren kommen vorzugsweise solche in Betracht, die als katalytische aktive Komponente ein Edelmetall der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente, wie Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin, Nickel, Cobalt, Kupfer, vorzugsweise Palladium, enthalten.

15 Diese Metalle können in ungeträgerter Form, beispielsweise als Suspensionskatalysatoren, vorzugsweise im Falle von Nickel oder Cobalt eingesetzt werden.

20 Diese Metalle können in geträgerter Form, beispielsweise auf Aktivkohle, Metalloxide, Übergangsmetallocide, insbesondere Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, vorzugsweise als Festbettkatalysatoren, eingesetzt werden.

25 Die Hydrierung kann vorteilhaft in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel, vorzugsweise Rhodium enthält, als Katalysator durchgeführt werden.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Addtion in Gegenwart der gleichen, bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator durchgeführt werden wie die genannte Hydrierung.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man diese Hydrierung durchführen ohne eine Abtrennung oder Abreicherung in der Addtion eingesetzten homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung.

35 Diese Verfahrensweise stellt gegenüber dem Stand der Technik einen großen Vorteil dar, da eine Aufarbeitung des bei der genannten Additionsreaktion erhaltenen Reaktionsaustrags entfällt. In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform kann die in der Addition erhaltene Mischung ohne Aufarbeitungsschritt in diese Hydrierung überführt werden.

Dies kann beispielsweise durch Überführung der in der Addition erhaltenen Mischung aus der Reaktionsapparatur in eine weitere, für die Hydrierung vorgesehene Apparatur erfolgen, also durch eine räumliche Trennung von Aftion und Hydrierung. So kann beispielsweise die Addition in einem Reaktor, wie einem Rührkessel, einer Rührkes-

5 selkaskade, oder einem Strömungsrohr oder in einer Kombination einer dieser Reaktorarten mit einem weiteren für die Hydrierung geeigneten Reaktor durchgeführt werden.

10 Dies kann beispielsweise erfolgen, indem man Addition und Hydrierung nacheinander in dem gleichen Apparat durchführt, also durch eine zeitliche Trennung von Addition und Hydrierung.

15 Vorzugsweise kann man die Addition oder die Hydrierung oder beides in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung der Formel $[L^1RhL^2L^3R]^+X^-$ als Katalysator durchführen, worin

L^1 ein anionischer Pentahapto-Ligand, vorzugsweise Pentamethylcyclopentadienyl, ist;

L^2 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;

20 L^3 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;

R ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus H, C₁-C₁₀-Alkyl-, C₆-C₁₀-Aryl- und C₇-C₁₀-Aralkyl-Liganden

X^- für ein nichtkoordinierendes Anion steht vorzugsweise für eine solches aus der Gruppe bestehend aus BF₄⁻, B(perfluorophenyl)₄⁻, B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)₄⁻, Al(OR^F)₄⁻ wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste, insbesondere für Perflour-isopropyl oder Perfluor-tert.-butyl, steht;

30 und worin zwei oder drei von L^2 , L^3 und R gegebenenfalls verbunden sind.

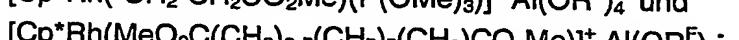
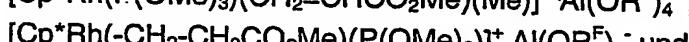
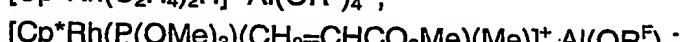
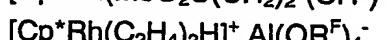
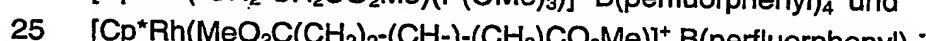
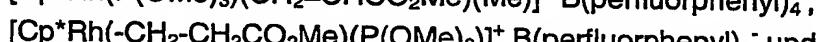
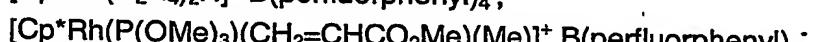
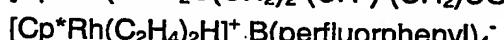
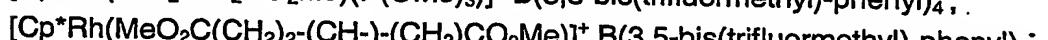
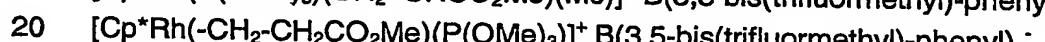
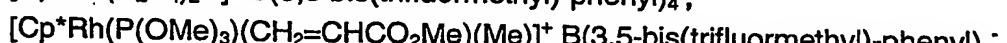
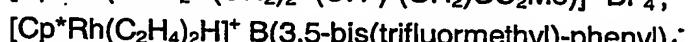
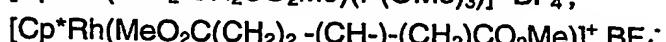
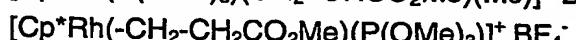
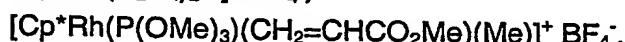
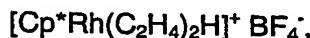
In einer bevorzugten Ausführungsform können L^2 und L^3 unabhängig voneinander ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus C₂H₄, CH₂=CHCO₂Me, P(OMe)₃ und MeO₂C-(C₄H₆)-CO₂Me.

35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L^2 und L^3 miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L^2 und L^3 zusammen insbesondere Acrylnitril oder 5-Cyanopentensäureester darstellen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L² und R miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L² und R zusammen insbesondere -CH₂-CH₂CO₂Me darstellen.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L², L³ und R miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L², L³ und R zusammen insbesondere MeO₂C(CH₂)₂-(CH)--(CH₂)CO₂Me darstellen.

10 In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform kann man die Addition oder die Hydrierung oder beides durchführen in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste, insbesondere für Perfluor-iso-propyl oder Perfluor-tert.-butyl steht.

35 Solche Katalysatoren und ihre Herstellung kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben sind.

40 Die Hydrierung kann derart durchgeführt werden, daß die monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander aus-

gewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung unter Erhalt der genannten funktionellen Gruppen umgesetzt wird. Diese Hydrierung kann vorteilhaft bei einem Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von 0,01 bis 20 MPa durchgeführt werden. Bei der Hydrierung hat sich eine durchschnittliche mittlere Verweilzeit der monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, im Bereich von 0,1 bis 100 Stunden als vorteilhaft erwiesen. Weiterhin kommt für die Hydrierung vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 30°C bis 160°C in Betracht.

Die Hydrierung kann derart durchgeführt werden, daß die monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung unter Hydrierung mindestens einer, vorzugsweise aller der genannten funktionellen Gruppen, besonders bevorzugt einer oder mehrerer Gruppen, ausgewählt aus Carbonsäuregruppe und Carbonsäureestergruppe, insbesondere Carbonsäureestergruppe, umgesetzt wird, insbesondere unter Umwandlung der genannten Gruppe oder Gruppen in eine oder mehrere Gruppen der Struktur $-\text{CH}_2\text{OH}$. Diese Hydrierung kann vorteilhaft bei einem Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von 10 bis 30 MPa durchgeführt werden. Bei der Hydrierung hat sich eine durchschnittliche mittlere Verweilzeit der monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, im Bereich von 0,1 bis 100 Stunden als vorteilhaft erwiesen. Weiterhin kommt für die Hydrierung vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 200°C bis 350°C in Betracht.

Die Vorteile der Hydrierung kommen besonders zum Tragen, wenn man mindestens 0,5 %, vorzugsweise mindestens 1 %, insbesondere mindestens 5 % der eingesetzten monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung, die die gleichen mindestens zwei funktionellen Gruppen trägt, hydriert.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man aus der bei der Addition oder der bei der Hydrierung erhaltenen Mischung Komponente a) abreichern.

10

Dies kann nach an sich bekannten Verfahren, wie Destillation, Extraktion oder Membranverfahren, vorzugsweise durch Destillation, erfolgen.

Die Destillation kann man vorteilhaft bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 5 200°C, vorzugsweise 60 bis 160°C, insbesondere 70 bis 150°C durchführen.

Hierbei kommen Drücke, gemessen im Sumpf der Destillationsvorrichtung, im Bereich von 0,05 kPa bis 50 kPa, vorzugsweise 0,1 bis 10 kPa, insbesondere 0,2 bis 6 kPa in Betracht.

10

Dabei haben sich durchschnittliche mittlere Verweilzeiten im Bereich von 1 bis 45 Minuten, vorzugsweise 5 bis 35 Minuten, insbesondere 10 bis 25 Minuten als vorteilhaft erwiesen.

15

Für die Destillation kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen, Füllkörperkolonnen, Dualflowbodenkolonnen, Ventilbodenkolonnen oder einstufige Verdampfer, wie Fallfilmverdampfer, 20 Dünnschichtverdampfer oder Flashverdampfer.

Die Destillation kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Apparaturen, vorteilhaft einer einzigen Apparatur durchführen.

25

Die als Kopfprodukt bei einer solchen Destillation erhaltene Komponente kann, wenn gewünscht, nach an sich bekannten Verfahren aufgearbeitet oder weiterverarbeitet werden.

30

Wurde als Kopfprodukt eine ungesättigte Verbindung erhalten, so kann diese nach an sich bekannten Verfahren zu einer gesättigten Verbindung hydriert werden. So kann beispielsweise eine ungesättigte Dicarbonsäure oder deren Ester, wie Diester, beispielsweise Butendicarbonsäure oder deren Mono- oder Diester, zu der entsprechenden gesättigten Dicarbonsäure oder deren Ester, wie Diester, beispielsweise Adipinsäure oder deren Mono- oder Diester, oder zu dem entsprechenden, insbesondere 35 gesättigten Alkohol, beispielsweise Hexan-1,6-diol, umgesetzt werden.

Wurde als Kopfprodukt bei der Destillation ein Diester, wie Adipinsäurediester oder Butendicarbonsäurediester, erhalten, so kann dieser beispielsweise vorteilhaft mit einer terminal ungesättigten Carbonsäure, wie Acrylsäure, umgesetzt werden unter Erhalt 40 einer Dicarbonsäure, wie Butendicarbonsäure oder Adipinsäure, und dem entspre-

chenden Ester der terminal ungesättigten Carbonsäure. Solche Verfahren sind beispielsweise in der deutschen Anmeldung 10240781.9 beschrieben.

5 Erfnungsgemäß erfolgt die Auf trennung einer Mischung, enthaltend die Komponenten a), b) und c) mittels einer semipermeablen Membran unter Erhalt eines Permeats und eines Retentats, derart, daß das Gewichts-Verhältnis der Komponente b) zur Komponente c) in der der semipermeablen Membran zugeführten Mischung kleiner ist als im Retentat.

10 15 Als semipermeable Membranen kommen vorzugsweise solche in Betracht, die für Komponente c) eine höhere Durchlässigkeit aufweisen als für Komponente b).

Weiterhin kommen als semipermeable Membranen vorzugsweise solche in Betracht, die für Komponente a) eine höhere Durchlässigkeit aufweisen als für Komponente b).

20 25 Eine Trennschicht der semipermeablen Membranen kann eines oder mehrere Materialien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organisches Polymer, keramische Materialien, Metalle und Kohlenstoff oder deren Kombinationen enthalten. Sie sollten bei der Filtrationstemperatur im Feedmedium stabil sein.

Als Keramik kommen vorzugsweise alpha-Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Titandioxid, Siliziumcarbid oder gemischte keramische Werkstoffe in Betracht.

25 30 Als organisches Polymer kann man vorteilhaft Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidendifluorid, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyetherketon, Polyamid, Polyimid, Polyacrylnitril, Regeneratcellulose oder Silikon einsetzen.

Aus mechanischen Gründen sind die Trennschichten in der Regel auf einer ein- oder mehrschichtigen porösen Unterstruktur aus dem gleichen oder einem anderen Material wie die Trennschicht aufgebracht. Die Unterschicht ist im allgemeinen grobporiger als die Trennschicht. Beispiele für vorteilhafte Materialkombinationen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Trennschicht	Unterschicht
Metall	Metall
Keramik	Metall, Keramik oder Kohlenstoff
Polymer	Polymer, Metall, Keramik oder Keramik auf Metall
Kohlenstoff	Kohlenstoff, Metall oder Keramik

Die mittlere durchschnittliche Porengröße der Membran sollte vorteilhaft im Bereich von 0,9 bis 50 nm, insbesondere 3 bis 20 nm im Falle von anorganischen Membranen betragen. Die Trenngrenzen sollten bevorzugt im Bereich von 500 bis 100000 Dalton, insbesondere im Bereich von 2000 bis 40000 Dalton im Falle von organischen Membranen liegen.

Die Membranen können in verschiedenen Geometrien, wie Flach-, Rohr-, Multikanal-element-, Kapillar- oder Wickelgeometrie, eingesetzt werden, für die entsprechende Druckgehäuse, die eine Trennung zwischen Retentat und Permeat erlauben, verfügbar sind.

Die optimalen transmembranen Drücke sind im wesentlichen abhängig vom Durchmesser der Membranporen, den hydrodynamischen Bedingungen, die die Deckschicht-aufbau beeinflussen, und der mechanischen Stabilität der Membran bei der Filtrations-temperatur.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann der transmembrane Druck im Bereich von 0,02 bis 10 MPa, insbesondere 0,1 bis 6 MPa betragen.

Das Verhältnis des Drucks auf der Retentatseite zu dem Druck auf der Permeatseite der Membran kann vorzugsweise im Bereich von 2 bis 100 liegen.

Auf der Retentatseite kann man vorteilhaft einen Druck im Bereich von 0,1 bis 10 MPa anwenden.

Auf der Permeatseite kann man vorteilhaft einen Druck im Bereich von 1 bis 1000 kPa anwenden.

Die Membrantrennung kann insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 150°C durchgeführt werden.

Um einen nennenswerten Aufbau aus einer Deckschicht aus Komponente b) zu vermeiden, der zu einer deutlichen Abnahme des Permeatflusses führt, haben sich Umpumpen, mechanische Bewegung der Membran oder Rühraggregate zwischen den Membranen als nützlich erwiesen, insbesondere zur Erzeugung einer Relativgeschwindigkeit zwischen Membran und Suspension im Bereich von 0,1 bis 10 m/s.

Die Permeatflüsse sollten vorteilhaft im Bereich von 1 bis 50 kg/m²/h liegen.

Die Membrantrennung kann kontinuierlich erfolgen, beispielsweise durch einmaligen Durchgang durch eine oder mehrere nacheinander geschaltete Membran-Trennstufen.

5 Die Membrantrennung kann diskontinuierlich erfolgen, beispielsweise durch mehrmali-
gen Durchgang durch die Membranmodule.

Bei der Membrantrennung können Hilfsstoffe eingesetzt werden. Hierbei hat sich be-
vorzugt der Einsatz von Komponente a), wie sie beispielsweise zuvor aus dem Pro-
10 duktstrom abgetrennt worden ist, als vorteilhaft erwiesen, insbesondere in dem Um-
fang, in dem Komponente a) als Permeat abgezogen wird.

Aus dem Retentat kann dann Komponente a) durch an sich bekannte Verfahren, bei-
spielsweise durch Destillation, Extraktion, Membrantrennung, vorzugsweise durch Des-
tillation, abgetrennt werden.

15 Hierzu kommen die bereits für die destillative Abtrennung von Komponente a) aus dem
Produktstrom der Addition oder der Hydrierung beschriebenen Parameter und Appara-
turen in Betracht.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform kann das in dem erfindungsgemäßen Verfahren
erhaltene Permeat teilweise oder vollständig in die genannte Addition oder die genann-
te Hydrierung, vorzugsweise die Addition, als bezüglich der Reaktionsmischung homo-
gene, als Katalysator geeignete Verbindung zurückgeführt werden.

Verfahren zur Abtrennung eines Homogenkatalysators.

Zusammenfassung

5 Verfahren zur Auf trennung einer Mischung, enthaltend

10 a) eine monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die erhältlich ist durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, oder eine durch Hydrierung einer solchen Verbindung erhaltenen gesättigte Verbindung,

15 b) eine Verbindung, die erhältlich ist durch Addition von mehr als zwei der in a) genannten terminalen Olefinen oder eine durch Hydrierung einer solchen Verbindung erhaltene Verbindung,
und

20 c) eine bezüglich der Mischung homogene, als Katalysator zur Herstellung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenen monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, geeignete, ein Übergangsmetall enthaltende Verbindung

25 mittels einer semipermeablen Membran unter Erhalt eines Permeats und eines Retentats derart, daß das Gewichts-Verhältnis der Komponente b) zur Komponente c) in der der semipermeablen Membran zugeführten Mischung kleiner ist als im Retentat.